

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A01N 59/16, B09C 1/08 // (A01N 59/16, 59:00, 37:16)		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/18301
			(43) Date de publication internationale: 20 juin 1996 (20.06.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01690		(81) Etats désignés: AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG).	
(22) Date de dépôt international: 18 décembre 1995 (18.12.95)			
(30) Données relatives à la priorité: 94/15193 16 décembre 1994 (16.12.94) FR			
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SODIFRA [FR/FR]; Z.A.C. des Hautes-Pattes, F-92000 Nanterre (FR).			
(72) Inventeur; et			
(75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): ELHAIK, Alain [FR/FR]; 4, rue Chambiges, F-75008 Paris (FR).			
(74) Mandataire: CLISCI, Serge; S.A. Fedit-Loriot & Autres, Conseils en Propriété Industrielle, 38, avenue Hoche, F-75008 Paris (FR).			

(54) Title: **AQUEOUS COMPOSITION CONTAINING H₂O₂, ACIDS AND AG, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF FOR DISINFECTION, HYGIENE AND/OR POLLUTION CONTROL**

(54) Titre: **COMPOSITION AQUEUSE A BASE DE H₂O₂, ACIDES ET AG, PROCEDE DE PRÉPARATION ET UTILISATION DANS LE DOMAIN DE LA DESINFECTION, DE L'HYGIENE ET/OU DE LA DEPOLLUTION**

(57) Abstract

An aqueous decontamination composition including (A) at most 60 wt.% of H₂O₂ based on the total weight of the composition; (B) a mixture RCO₃H/RCO₂H, where R is methyl or ethyl as above, said mixture being present in an amount such that the weight ratio of the mixture to the hydrogen peroxide is between 0.15:1 and 0.85:1; (C) a silver component as an Ag⁺ ion source, selected from the group consisting of silver salts and complexes, said silver component being present in an amount such that the weight ratio of the silver component to the hydrogen peroxide is between 0.0005:1 and 0.015:1; (D) a stabilising agent in an amount such that the weight ratio of the stabilising agent to the hydrogen peroxide is between 0.0005:1 and 0.025:1; with the balance being water up to 100 wt.%. A method for preparing said composition, and the use thereof, are also disclosed.

(57) Abrégé

La présente invention concerne une composition aqueuse décontaminante comprenant: (A) une quantité inférieure ou égale à 60 % en poids de H₂O₂ par rapport au poids total de ladite composition; (B) un mélange RCO₃H/RCO₂H où R est méthyle ou éthyle comme indiqué ci-dessus, ledit mélange intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit mélange au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,15/1 et 0,85/1; (C) un composant d'argent en tant que source d'ions Ag⁺, choisi parmi l'ensemble constitué par les sels et complexes d'argent, ledit composant d'argent intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit composant d'argent au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/1 et 0,015/1; (D) un agent stabilisant intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit agent stabilisant au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/1 et 0,025/1; et, de l'eau en complément jusqu'à 100 % en poids. Elle concerne également le procédé de préparation et l'utilisation de ladite composition.

**COMPOSITION AQUEUSE A BASE DE H₂O₂, ACIDES ET AG,
PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION DANS LE
5 DOMAINE DE LA DESINFECTION DE L'HYGIENE ET/OU DE LA
DEPOLLUTION**

10 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention a trait à une composition aqueuse désinfectante et dépolluante à base de H₂O₂, acides et Ag, en tant que produit industriel nouveau.

Elle concerne également le procédé de préparation et l'utilisation de
15 cette composition dans le domaine de la désinfection et/ou de l'hygiène, notamment pour désinfecter ou stériliser les locaux hospitaliers et industriels, les surfaces des divers matériaux, les réservoirs, les conduites, les récoltes, les aliments et l'eau de boisson, d'une part, et dans le domaine de la dépollution, notamment pour le contrôle de la pollution des industries
20 minières (en particulier dans la prévention du drainage minier acide et la destruction des cyanures du sol), d'autre part.

ART ANTERIEUR

Dans le domaine de la désinfection on connaît plusieurs solutions techniques faisant appel à H₂O₂ : les unes mettent en oeuvre une
25 composition aqueuse contenant H₂O₂, un peroxyacide carboxylique (RCO₃H, où R est un groupe alkyle en C₁-C₂) et l'acide carboxylique

(RCO_2H) correspondant, les autres mettent en oeuvre une composition aqueuse contenant H_2O_2 et de l'argent sous forme de sel ou de complexe.

Ainsi, on connaît de EP-A-0 370 850 une composition aqueuse comprenant H_2O_2 (6-8 % en poids par rapport au poids total de ladite composition), $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (0,1 à 1 % en poids) et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (2 à 10 % en poids) en tant qu'agent d'hygiène pour la désinfection du matériel d'hémodialyse ; cette composition est susceptible d'être diluée avec de l'eau avant utilisation.

De EP-A-0 193 416 on connaît une composition aqueuse comprenant H_2O_2 (1 à 8 % en poids), $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (0,005 à 0,1 % en poids) et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ en quantité nécessaire pour atteindre l'équilibre du système selon la réaction suivante :



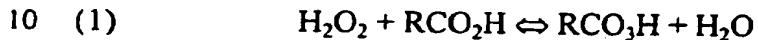
pour aseptiser des lentilles cornéennes de contact.

De l'exemple unique de EP-B-0 087 343 (voir colonne 6 en haut) on connaît une composition aqueuse comprenant H_2O_2 (19,9 % en poids), $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (2 % en poids), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (6,1 % en poids), HNO_3 (8,0 % en poids) intervenant en tant que moyen conservateur, acide hydroxyéthanedisphosphonique (0,3 % en poids) intervenant en tant qu'agent stabilisant et/ou agent anticorrosion et H_2O (63,7 % en poids), cette composition étant présentée en tant que produit désinfectant moins corrosif vis-à-vis des métaux (notamment l'acier) que l'eau de Javel, d'une part, et l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, d'autre part.

De FR-A-2 321 302 on connaît une composition aqueuse comprenant H_2O_2 (25-40 % en poids), RCO_3H [et/ou RCO_2H] (0,5-20 % en poids), acide phosphonique (0,25-10 % en poids) et H_2O en complément jusqu'à 100 % en poids), en tant que produit microbicide, le rapport molaire

H_2O_2/RCO_3H étant supérieur ou égal à 2/1 et mieux compris entre 3,1 et 50/1. Le composant acide phosphonique, qui est présent dans la composition aqueuse selon FR-A-2 321 302, est un composé acide hydroxyalkylpolyphosphonique, acide aminoalkyl-polyphosphonique, acide 5 polyaminoalkylène-polyphosphonique ou un sel de Na, K, ammonium ou ω -hydroxyalkylammonium, ce composant acide phosphonique intervenant principalement en tant qu'agent anticorrosion.

On sait que la préparation d'un peroxyacide carboxylique met en oeuvre la réaction (1) :



et que pour stabiliser les solutions aqueuses concentrées en RCO_3H il est recommandé, notamment par FR-A-2 309 531, FR-A-2 321 301 et EP-A-0 024 219, d'incorporer H_2O_2 dans lesdites compositions. En pratique quand on a un composé acide RCO_3H en solution aqueuse, on obtient dans 15 le temps une composition aqueuse comprenant un mélange de H_2O_2 , RCO_3H et RCO_2H , eu égard à la réaction d'équilibre (1) précitée.

D'un autre côté, de US-A-3 035 698 on connaît une composition aqueuse comprenant H_2O_2 et des ions Ag^+ , en tant que produit désinfectant. Cependant, quand dans le mélange aqueux $H_2O_2 + Ag^+$ le peroxyde 20 d'hydrogène est concentré, il existe un risque important d'explosion. Pour limiter ce risque, FR-A-2 597 347 envisage une technique de préparation mettant en oeuvre l'utilisation d'un acide minéral fort (notamment l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide bromhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide borique) et d'un acide organique stabilisant 25 (notamment l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide maléique, l'acide malonique, l'acide 6-acétamidohexanoïque, l'acide hippurique ou l'acide acétyloxybenzoïque).

Plus précisément, le procédé de préparation d'un concentré aqueux contenant $H_2O_2 + Ag^+$ comprend, selon FR-A-2 597 347, les étapes suivantes :

5 - le mélange d'un acide minéral fort ($pH < 1,6$) avec un sel d'argent ou un complexe d'argent, à une température de 50-60°C, le rapport molaire acide minéral fort/composant argent étant supérieur ou égal à 1 ;

10 - le refroidissement du mélange résultant à une température de 25-30°C et l'ajout d'un acide organique stabilisant avec éventuellement de la gélatine ; et,

15 - l'incorporation de H_2O_2 dans le mélange résultant.

Il se trouve que les solutions techniques antérieures, qui mettent en oeuvre une composition aqueuse comprenant le mélange $H_2O_2 + RCO_3H + RCO_2H$ ou le mélange $H_2O_2 + Ag^+$, ont un effet désinfectant (bactéricide, fongicide, virucide, algicide ou parasiticide) insuffisant. On a en particulier observé ce qui suit.

15 (a) Quand on projette par nébulisation des compositions aqueuses conformes auxdites solutions techniques antérieures dans des espaces clos contenant des souches néfastes ou indésirables, la différence entre le logarithme décimal de la concentration desdites souches à l'instant $T = 0$ et 20 le logarithme décimal de la concentration des mêmes souches à l'instant $T = 2h$ n'est pas toujours supérieure ou égale à 3 pour les moisissures ni supérieure ou égale à 4 pour les bactéries.

25 En d'autres termes, si $[S]_{T=0}$ est la concentration (nombre de germes par ml) d'une souche donnée à l'instant $T = 0$ et $[S]_{T=2h}$ celle de la même souche à l'instant $T = 2h$ après exposition de 2 h à une composition aqueuse nébulisée, les solutions techniques antérieures conduisent à un résultat (ΔR) donné par la relation

$$(2) \quad \Delta R = \log_{10}([S]_{T=0}) - \log_{10}([S]_{T=2\text{ h}})$$

tel que, bien souvent,

$\Delta R \leq 3$ pour les moisissures, et

$\Delta R \leq 4$ pour les bactéries.

5 (β) Il existe des souches, notamment des souches de *Penicillium verrucosum*, qui résistent aux compositions aqueuses des solutions techniques antérieures comprenant un mélange $H_2O_2 + RCO_3H$ (notamment CH_3CO_3H) + RCO_2H (notamment CH_3CO_2H) ou un mélange $H_2O_2 + Ag^+$.

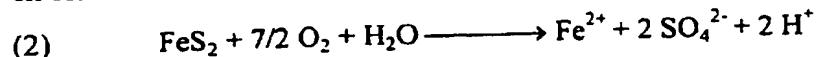
En ce qui concerne la dépollution, il convient de remarquer que 10 l'industrie minière doit faire face à deux grands problèmes environnementaux : (i) la lixiviation (solubilisation) des métaux contenus dans les sols, due au drainage acide et générale à tous types de mine, et (ii) la contamination des sols par les cyanures provenant en particulier de la technique d'extraction de l'or dans les mines et installations aurifères.

15 De nombreux minéraux et métaux présents dans les sols miniers, comme l'arsenic, le sélénium et l'aluminium peuvent être solubilisés et se retrouver dans les eaux souterraines et l'environnement du fait du drainage acide. Le drainage acide des roches est le résultat d'une oxydation naturelle des minéraux sulfurés suite à leur exposition à l'air et l'eau. Ces réactions 20 d'oxydation sont souvent accélérées par certains microorganismes. Les réactions chimiques et biologiques provoquent une diminution du pH de l'eau, qui a alors la propriété de mobiliser tout métal lourd qui peut être présent dans les résidus rocheux. Si suffisamment d'eau est disponible, elle jouera le rôle de moyen de transport, et le drainage résultant pourra contenir 25 les produits du procédé de génération d'acide, typiquement des quantités appréciables de Al, Ca, Si, Mg, Na, K, Fe, d'autres métaux et de sulfates. Ce phénomène cause un impact néfaste sur la qualité de l'eau s'infiltrant

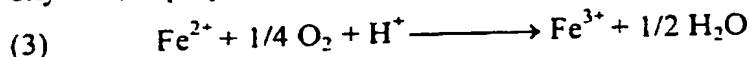
dans l'environnement. A titre d'exemple, les minérais sulfurés étant présents dans tout le bouclier canadien et dans les mines de charbon, la lixiviation des métaux est un problème très répandu dans les industries minières du Canada.

5 La génération d'acide est le résultat d'un procédé complexe faisant intervenir un grand nombre de réactions chimiques. Ces réactions peuvent être illustrées simplement par l'exemple qui suit de l'oxydation de la pyrite (FeS_2), qui est un des minérais sulfurés les plus communs.

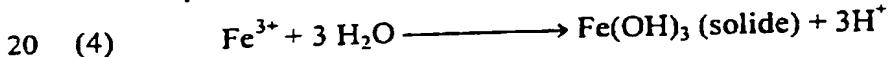
10 la première réaction importante est l'oxydation du minéral sulfuré en fer ferreux, en ions sulfate et en hydrogène (H^+) :



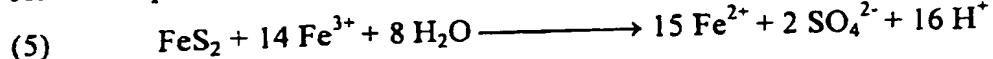
15 Le fer dissous, les sulfates et l'hydrogène provoquent une augmentation de la concentration en solides dissous totaux et une augmentation de l'acidité de l'eau. L'accroissement de l'acidité est associé à une baisse de pH. Si l'environnement avoisinant est suffisamment oxydant, la plupart du fer ferreux sera oxydé en fer ferrique (Fe^{3+}):



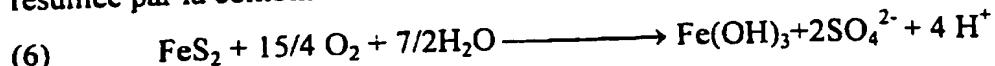
20 A faible pH, le fer ferrique va précipiter sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. laissant peu de Fe^{3+} en solution et diminuant en même temps le pH :



Tout ion Fe^{3+} formé à la réaction 3 qui n'a pas précipité lors de la réaction 4 peut être utilisé pour oxyder plus de pyrite :



25 Fondée sur ces réactions simplifiées, la génération d'acide, où des ions ferriques sont formés et par la suite précipités en $\text{Fe}(\text{OH})_3$, peut être résumée par la combinaison des réactions 2, 3 et 4 :



Il se trouve que certaines bactéries peuvent accélérer plusieurs des réactions 2-5 jusqu'à augmenter de 5 fois la vitesse de génération d'acide. Parmi ces bactéries les souches de *Thiobacillus ferrooxidans* sont connues pour accélérer les réactions 2, 3 et 5. On sait que le *Thiobacillus ferrooxidans* est surtout impliqué dans l'oxydation de la pyrite, et qu'il est capable d'accélérer l'oxydation des sulfures d'As, Cu, Cd, Co, Ni, Sb, Mo, Pb et Zn et par suite d'augmenter la vitesse ou le taux de solubilisation de ces métaux. Ainsi, la présence d'arsenic oxydé (AsO_4^{3-}) dans l'environnement est due à la solubilisation de minérais sulfurés tels que 10 l'arsénopyrite, le réalgar, l'orpiment, la cobalite et la niccolite. Il existe donc un besoin de prévenir, ou empêcher la génération d'acide (et donc la lixiviation de métaux et la formation de sulfates) en agissant sur les bactéries impliquées dans l'oxydation des sulfures, telles que le *Thiobacillus ferrooxidans*.

15 De plus dans les procédés d'extraction des métaux tels que l'or, le relargage de cyanures toxiques dans les résidus miniers et les eaux usées constitue un problème environnemental majeur. Les eaux usées peuvent être épurées par oxydation chimique des cyanures, qu'elles contiennent, au moyen d'un agent oxydant tel que H_2O_2 ou SO_2 . En revanche rien n'est fait 20 à l'heure actuelle pour traiter les sols contenant des cyanures, on se contente dans l'industrie minière de l'or de détruire les cyanures par des mécanismes d'oxydation naturelle par l'air. Il existe donc dans ce domaine un besoin pressant de dépolluer les sols contenant des cyanures.

BUT DE L'INVENTION

25 Selon un premier aspect de l'invention, on se propose de fournir une nouvelle solution technique permettant de pallier aux inconvénients précités des solutions techniques antérieures. Cette nouvelle solution technique fait

appel à une composition aqueuse comprenant un mélange $H_2O_2 + RCO_3H + RCO_2H + Ag^+$, ledit mélange permettant d'obtenir notamment par nébulisation dans une enceinte close une valeur ΔR supérieure à 3 pour les moisissures et supérieure à 4 pour les bactéries, après 2 h d'exposition.

5 Selon un second aspect de l'invention, on se propose de fournir, selon ladite solution technique, une composition aqueuse décontaminante (i.e. désinfectante et/ou dépolluante) comprenant un mélange de H_2O_2 , RCO_3H (où R est éthyle ou mieux méthyle), RCO_2H (où R est défini comme indiqué ci-dessus), Ag (sous forme de sel ou de complexe, en tant que source d'ions Ag^+) et H_3PO_4 , dans laquelle les quatre composants peroxyde d'hydrogène, peroxyacide carboxylique, acide carboxylique correspondant audit peroxyacide carboxylique et Ag^+ présentent une synergie en ce qui concerne les propriétés désinfectantes et dépolluantes.

10 15 Selon un troisième aspect de l'invention, on se propose de fournir un procédé pour la préparation de ladite composition aqueuse décontaminante.

Selon encore un autre aspect de l'invention, on se propose d'utiliser ladite composition aqueuse décontaminante pour (i) désinfecter et/ou « stériliser à froid » notamment ou à la température ambiante (10-25°C) les enceintes closes (les locaux hospitaliers, agricoles, industriels, ménagers ou de transport), les surfaces de divers matériaux, les instruments, les réservoirs, les conduites de liquide, les aliments et l'eau de boisson, et (ii) dépolluer les sites miniers en vue de prévenir la génération d'acide et/ou de détruire (par oxydation) les cyanures.

OBJET DE L'INVENTION

20 25 Conformément à la nouvelle solution technique de l'invention, on préconise une composition aqueuse décontaminante, ladite composition, qui

contient en milieu acide H_2O_2 et un composant d'argent, étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (A) une quantité inférieure ou égale à 60 % en poids de H_2O_2 par rapport au poids total de ladite composition ;
- 5 (B) un mélange RCO_3H/RCO_2H où R est méthyle ou éthyle, ledit mélange intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit mélange au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,15/l et 0,85/l ;
- 10 (C) un composant d'argent, en tant que source d'ions Ag^+ , choisi parmi l'ensemble constitué par les sels et complexes d'argent, ledit composant d'argent intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit composant d'argent au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/l et 0,015/l ;
- 15 (D) un agent stabilisant intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit agent stabilisant au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/l et 0,025/l ; et;

de l'eau en complément jusqu'à 100 % en poids.

Le procédé de préparation de ladite composition aqueuse décontaminante selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend les 20 étapes consistant à

- (1°) préparer une solution aqueuse du composant d'argent, qui intervient comme source d'ions Ag^+ ;
- (2°) introduire dans ladite solution résultante, ainsi obtenue, l'agent stabilisant ;
- 25(3°) introduire ladite solution résultante, ainsi obtenue, dans l'eau oxygénée ou introduire l'eau oxygénée dans ladite solution résultante ;

(4°) introduire dans ladite solution résultante, ainsi obtenue, une substance acide choisie parmi l'ensemble constitué par RCO_3H , RCO_2H et leurs mélanges $\text{RCO}_3\text{H} + \text{RCO}_2\text{H}$;

(5°) 5 laisser reposer ladite solution résultante, ainsi obtenue, jusqu'à ce que l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{RCO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ soit établi ; et,

(6°) compléter jusqu'à 100 % en poids avec de l'eau.

L'utilisation de la composition aqueuse décontaminante selon l'invention, en tant que produit désinfectant, comprend

10 (i) un traitement en surface ou en volume du produit à désinfecter ou décontaminer à une température comprise entre 0°C et 50°C, de préférence à la température ambiante (RT) dans la plage de 10°C à 25°C, avec ladite composition aqueuse désinfectante éventuellement diluée, puis

15 (ii) le séchage dudit produit ainsi traité.

L'utilisation de ladite composition aqueuse, en tant produit dépolluant, comprend l'étape (i) ci-dessus, le séchage de l'étape (ii) s'effectuant de lui-même à la température ambiante.

Le produit à désinfecter comprend notamment les enceintes closes 20 (en particulier les locaux hospitaliers, agricoles et industriels), les surfaces de divers matériaux, les instruments, les réservoirs, les conduites (notamment les conduites de liquides aqueux tels que eau, lait, bière, jus de fruit), les aliments, les récoltes, les cultures de plein champ ou de serre et l'eau de boisson.

25 Le produit à dépolluer comprend notamment les sols et terrils de l'industrie minière .

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Dans ce qui suit, sauf indications contraires, les quantités respectives des ingrédients de la composition aqueuse décontaminante selon l'invention sont exprimées en % en poids, et les dilutions de ladite composition sont exprimées selon le rapport volume initial/volume de la composition diluée 5 résultante.

D'une manière générale la composition aqueuse décontaminante selon l'invention contient une teneur en H_2O_2 qui est inférieure ou égale à 60 % en poids par rapport au poids de ladite composition. Pour ladite composition aqueuse, la dose antibactérienne la plus faible qui a été testée 10 est celle qui correspond à une dilution finale de $5/10^7$ (contenant 0.000025 % en poids de H_2O_2); à cette dose la composition selon l'invention fournit (dans le domaine de la balnéothérapie) une protection antibactérienne pendant au moins 48 h.

En conséquence, dans sa plus grande généralité, la présente invention 15 préconise une composition comprenant 0,1 à 60 % en poids de H_2O_2 et qui peut être diluée le moment venu lors de l'emploi.

Le peroxyde d'hydrogène soulève des difficultés sur le plan du transport, quand on fait appel à de l'eau oxygénée ayant une forte teneur en H_2O_2 , par exemple une teneur en H_2O_2 , supérieure à 16% ou à 8% en 20 poids en fonction des réglementations de plusieurs états. Si d'un point de vue pratique on a intérêt à utiliser comme matière première une eau oxygénée contenant 50 à 70 % en poids de H_2O_2 , il est plutôt préférable que la composition aqueuse désinfectante selon l'invention ait une teneur inférieure ou égale à 8 % en poids de H_2O_2 , afin d'éviter des 25 conditionnements spéciaux avec évent, conformes aux réglementations nationales contraignantes en matière de transport et qui nécessite un personnel qualifié au niveau de l'utilisation.

De façon pratique, la composition aqueuse décontaminante selon l'invention comprendra une teneur en H_2O_2 de l'ordre de 7,5-8 % en poids et sera diluée, au moment de l'emploi, avec de l'eau jusqu'à notamment une concentration finale en H_2O_2 comprise entre 0,0000025 et 4 % en poids.

5 En variante, il est possible de commercialiser une composition aqueuse désinfectante ou dépolluante pré diluée éventuellement, qui est stabilisée et contient 1,5 à 8 % en poids de H_2O_2 , prête à l'emploi pour l'utilisateur et conservant son efficacité pendant au moins deux ans.

De façon pratique, la composition aqueuse décontaminante selon 10 l'invention renfermera avantageusement 7,5 à 8 % en poids de H_2O_2 et sera, le cas échéant, diluée avec H_2O par l'utilisateur.

Les quantités respectives de RCO_3H et RCO_2H dans le mélange RCO_3H/RCO_2H ne sont pas critiques. Eu égard à la réaction d'équilibre (1) ci-dessus, il suffit d'avoir en contact dans H_2O soit H_2O_2 et RCO_3H soit 15 H_2O_2 et RCO_2H pour obtenir un mélange ternaire $H_2O_2 + RCO_3H + RCO_2H$ dès lors que H_2O_2 est en excès par rapport au couple RCO_3H/RCO_2H . Aussi il suffit en quelque sorte d'incorporer

(i) RCO_2H en présence de H_2O_2 , ou
(ii) RCO_3H (qui à l'état concentré contient généralement H_2O_2 et 20 RCO_2H selon les documents FR-A-2 321 301 et FR-A-2 321 302 précités),

dans H_2O , pour obtenir à l'équilibre l'ensemble $H_2O_2 + RCO_3H + RCO_2H$.

Dans la composition aqueuse décontaminante selon l'invention, le rapport pondéral du mélange RCO_3H/RCO_2H au peroxyde d'hydrogène est 25 compris entre 0,15/1 et 0,85/1. En pratique ce rapport pondéral sera avantageusement compris entre 0,5/1 et 0,7/1.

D'une manière générale, on préfère le couple $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (i.e. R = méthyle) au couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_3\text{H}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (i.e. R = éthyle) dès lors que le premier couple est plus actif que le second en tant que moyen désinfectant/dépolluant dans la composition aqueuse selon l'invention.

5 Le composant d'argent que l'on préconise sera, selon un ordre de préférence croissant, un complexe d'argent, un sel d'argent avec un acide organique (notamment $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$) ou un sel d'argent avec un acide minéral (notamment Ag_2SO_4 et mieux AgNO_3).

10 Les oxydes d'argent Ag_2O et AgO ne conviennent pas en ce sens qu'ils ne sont pas hydrosolubles. Si on utilisait Ag_2O et/ou AgO , il faudrait d'abord les solubiliser au moyen d'une quantité relativement importante d'une base forte (NaOH ou KOH) puis augmenter les quantités initiales du mélange $\text{RCO}_3\text{H}/\text{RCO}_2\text{H}$ (composant B ci-dessus), d'une part, et celles du stabilisant acide (composant D ci-dessus), d'autre part, afin (α) de 15 neutraliser la base forte et (β) avoir les quantités requises des composants B et D dans la composition aqueuse décontaminante.

20 Dans la composition aqueuse décontaminante selon l'invention, le rapport pondéral du composant d'argent au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,0005/1 et 0,015/1. De façon pratique, ce rapport pondéral sera avantageusement compris entre 0,0008/1 et 0,005/1 et mieux de l'ordre de 0,001/1.

25 L'agent stabilisant, qui intervient pour (i) protéger H_2O_2 et les ions Ag^+ lors de la préparation de la composition aqueuse décontaminante selon l'invention et éviter tout risque d'explosion, notamment à partir de solutions concentrées en H_2O_2 et Ag^+ , et (ii) conserver les concentrations requises entre H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ et Ag^+ dans ladite composition jusqu'au moment de l'emploi, est choisi parmi l'ensemble constitué par les acides minéraux et

organiques. Parmi ces acides les plus efficaces sont les acides minéraux forts, le plus intéressant étant ici H_3PO_4 qui est tout particulièrement préféré.

Dans la composition aqueuse décontaminante selon l'invention, le rapport pondéral de l'agent stabilisant au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,0005/1 et 0,025/1. De façon pratique, ce rapport pondéral sera avantageusement compris entre 0,0008/1 et 0,005/1 et mieux de l'ordre 0,001/1.

Selon l'invention, l'on recommande de façon avantageuse d'utiliser une quantité d'agent stabilisant sensiblement identique ou légèrement supérieure à celle du composant d'argent.

La composition aqueuse désinfectante selon l'invention peut en outre contenir au moins un des composants choisis parmi l'ensemble constitué par les

- 15 (E) agent tensioactif ;
- (F) agent anticorrosion ; et,
- (G) parfum.

L'agent tensioactif qui intervient ici est (i) un composé tensioactif ionique ou non-ionique convenant en particulier pour contact alimentaire et 20 le cas échéant convenant pour administration orale avec l'eau de boisson à la dose considérée d'utilisation, ou (ii) un mélange de tels composés.

Parmi les produits qui conviennent à cet effet, on peut notamment mentionner les alkylbenzènesulfonates, alkylsulfates et alkanesulfonates de métaux alcalino-terreux et (de préférence) de métaux alcalins (en particulier 25 Na ou K), ainsi que les esters alkyliques de l'acide phosphorique polyoxyéthylénés et leurs mélanges.

Dans la composition aqueuse décontaminante selon l'invention, le rapport pondéral de l'agent tensioactif au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,00005/1 et 0,01/1. De façon pratique, ce rapport pondéral sera avantageusement de l'ordre de 0,005/1.

5 Il est recommandé d'incorporer dans la composition aqueuse décontaminante selon l'invention un agent anticorrosion qui, à la dose utilisée, convient pour contact alimentaire et/ou administration orale avec l'eau de boisson. En tant qu'agent anticorrosion utilisable à cet effet, on peut signaler notamment les acides aminophosphoniques décrits dans

10 FR-A-2 321 302 précité, leurs sels de sodium, de potassium, d'amonium et d'alkanolamine et leurs mélanges sont particulièrement adaptés à la composition aqueuse décontaminante selon l'invention les acides hydroxyéthanedisphosphonique, diméthylaminométhanedisphosphonique, éthylènediamino-tétrakis(méthylène phosphonique), leurs sels de Na, K,

15 NH_4^+ ou alkanolamine et leurs mélanges. Convient également en tant qu'agent anticorrosion le 1,2,3-benzotriazole.

En pratique l'agent anticorrosion sera présent dans la composition aqueuse décontaminante selon l'invention à une concentration faible. Quand il est présent, ledit agent anticorrosion interviendra notamment selon une

20 quantité telle que le rapport pondéral dudit agent anticorrosion au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,00005/1 et 0,03/1, et de préférence entre 0,001/1 et 0,005/1. Comme la composition aqueuse décontaminante selon l'invention renferme des substances acides corrosives, à savoir RCO_3H , RCO_2H et le composant acide stabilisant du point D (H_3PO_4), il est

25 important de limiter la corrosion de telle façon que la vitesse de corrosion d'articles en acier ou en cuivre soumis à 200 cycles d'immersion dans la composition aqueuse décontaminante selon l'invention puis séchage (sans

rinçage) ou à 200 cycles de nébulisation avec ladite composition puis séchage à 15-35° C (étuve ou courant d'air purifié ; sans rinçage à l'eau) soit inférieur à 50 µm/an.

En effet, comme la corrosion des surfaces métalliques se traduit 5 principalement par un phénomène dit de "piqûres", il est essentiel d'éviter la formation desdites piqûres où se logeraient et se développeraient les germes que l'on veut éradiquer.

Le composant parfum du point (G) interviendra dans la composition aqueuse décontaminante selon une quantité inférieure ou égale à celle de 10 l'agent anticorrosion du point (F).

L'eau qui entre dans la composition décontaminante selon l'invention est avantageusement une eau purifiée, à savoir de l'eau distillée, de l'eau déminéralisée ou mieux de l'eau désionisée. De façon préférée, l'eau désionisée sera ici une eau ayant une résistivité supérieure à $10^5 \Omega/cm$ et 15 mieux supérieure à $10^6 \Omega/cm$.

L'eau utilisée pour les éventuelles dilutions de ladite composition décontaminante selon l'invention sera avantageusement de l'eau purifiée comme indiqué ci-dessus.

Le pH de la composition aqueuse selon l'invention est (avant 20 utilisation) en général compris entre 1,5 et 4. Il est réglé au moyen du composant D préféré H_3PO_4 .

On préconise en particulier une composition aqueuse décontaminante qui comprend

(A) 1,5 à 8 % en poids de H_2O_2 ;
25 (B) 0,75 à 5,6 % en poids d'un mélange de RCO_3H et de RCO_2H où R est éthyle ou mieux méthyle ;

(C) 0,0012 à 0,04 % en poids d'un composant d'argent choisi parmi les complexes et les sels d'argent en tant que source d'ions Ag^+ ;
(D) 0,0012 à 0,04 % en poids de H_3PO_4 ;
(E) le cas échéant 0,0075 à 0,04 % en poids d'agent tensioactif ;
5 (F) le cas échéant 0,003 à 0,04 % en poids d'agent anticorrosion ;
(G) le cas échéant un parfum ; et,
de l'eau (distillée, déminéralisée ou désionisée) en complément jusqu'à 100 % en poids.

On préconise plus particulièrement une solution mère ayant une
10 teneur en H_2O_2 de l'ordre de 7,5-8 % en poids. Cette solution mère renferme
(A) 7,5-8 % en poids de H_2O_2 ;
(B) 4,5 à 4,8 % en poids d'un mélange $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$;
(C) 0,008 % en poids de AgNO_3 ;
15 (D) 0,008 % en poids de H_3PO_4 ; et,
de l'eau (distillée, déminéralisée ou désionisée) en complément jusqu'à 100 % en poids.

Ladite solution mère est ensuite utilisée

- soit telle quelle ou diluée avec de l'eau purifiée jusqu'à une teneur en H_2O_2 de 1,5 à 4 % en poids ;
- 20 - soit complétée en composants (E), (F) et /ou (G), puis si nécessaire diluée avec de l'eau purifiée jusqu'à une teneur en H_2O_2 de 1,5 à 4 % en poids ;
- soit complétée en mélange (B) $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ jusqu'à ce que l'édit mélange soit à une teneur dans la composition aqueuse décontaminante
- 25 de 5,6 % en poids, la composition résultante étant ensuite, si nécessaire, diluée avec de l'eau purifiée comme indiqué ci-dessus ;

- soit complétée en mélange (B), d'une part, et en composants (E), (F) et/ou (G), d'autre part, puis le cas échéant diluée avec de l'eau comme indiqué ci-dessus.

Lors de la mise en oeuvre du procédé de préparation visé ci-dessus 5 dans le chapitre "objet de l'invention", les étapes (1°) et surtout (2°) à (4°) et (6°) sont réalisées sous agitation. En pratique, les étapes (3°) et (4°) sont effectuées à une température inférieure ou égale à 30° C, et de préférence à une température inférieure ou égale à 25° C ; et l'étape (2°) est réalisée à une température inférieure ou égale à 60° C.

10 A l'étape (1°), la source d'ions Ag^+ sera de préférence AgNO_3 . A l'étape (2°), on pourra utiliser comme agent stabilisant une solution aqueuse concentrée d'acide phosphorique, en particulier une solution du commerce contenant 85 % en poids de H_3PO_4 .

15 A l'étape (3°), l'on fait appel à de l'eau oxygénée ayant une teneur en H_2O_2 supérieure à 8 % en poids et inférieure ou égale à 70 % en poids ; on introduit soit la solution obtenue à l'étape (2°) dans ladite eau oxygénée, soit ladite eau oxygénée dans la solution obtenue à l'étape (2°), chacune de ces introductions est faite lentement (notamment à raison de 1 à 5 litres de solution introduite en 20-60 minutes) sous agitation et en refroidissant à une 20 température inférieure ou égale à 30° C et de préférence à une température inférieure ou égale à 25° C.

25 A l'étape (4°) on introduit la substance acide (RCO_3H , RCO_2H ou le mélange $\text{RCO}_3\text{H} + \text{RCO}_2\text{H}$) dans la solution obtenue à l'issue de l'étape (3°), dans les mêmes conditions qu'à ladite étape (3°) en ce qui concerne la vitesse d'introduction, la température et l'agitation.

A l'étape (5°) on laisse reposer la solution obtenue à l'issue de l'étape (4°), à une température inférieure ou égale à 30°C et de préférence à une

température inférieure ou égale à 25°C, pendant 48 h environ pour que l'équilibre de l'équation (1) s'établisse. De façon avantageuse, l'étape (5°) est réalisée à l'obscurité.

5 Comme indiqué ci-dessus l'eau utilisée pour la préparation de la composition aqueuse décontaminante selon l'invention, notamment aux étapes (1°) et (6°), est de l'eau purifiée, c'est-à-dire de l'eau distillée, déminéralisée ou désionisée.

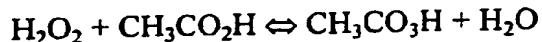
10 Les composants (E), (F) et/ou (G) sont introduits de façon appropriée depuis la mise en oeuvre de l'étape (1°) jusqu'à la mise en oeuvre de l'étape (6°). En variante, chacun de ces ingrédients peut être incorporé à l'issue de l'étape (6°).

Pour la préparation de la solution mère précitée, contenant 7,5-8 % en poids de H₂O₂, on met en oeuvre un procédé particulier qui comprend les étapes consistant à :

15 (1°) préparer une solution de AgNO₃ dans une portion de la quantité d'eau totale requise pour réaliser ladite composition aqueuse désinfectante ;
(2°) introduire dans la solution résultante ainsi obtenue une solution aqueuse d'acide phosphorique contenant 85 % en poids de H₃PO₄ ;
(3°) introduire la solution résultante, ainsi obtenue, dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 50 à 60 % en poids de H₂O₂, sous agitation, à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C, et avec un débit d'introduction de la solution obtenue à l'étape (2°) compris entre 3 et 6 l/h ;
20 (4°) introduire dans la solution résultante, ainsi obtenue, la substance acide CH₃CO₂H, sous agitation, à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C,

et avec un débit d'introduction de la substance acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ compris entre 3 et 6 l/h ;

(5°) 5 laisser reposer la solution résultante, ainsi obtenue, pendant 48 h, à l'obscurité à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C, pour que l'équilibre



s'établisse, et,

(6°) 10 ajouter l'eau restante pour compléter jusqu'à 100 % en poids.

A l'étape (4°) de la préparation de la composition mère, l'acide peut 15 être introduit sous forme de solution aqueuse.

Quand d'une manière générale la composition aqueuse décontaminante selon l'invention intervient en tant que composition désinfectante, elle est utilisée (i) telle qu'elle est préparée, ou (ii) à raison d'au moins 5 ml de ladite composition pour un volume de 1 m³ ou une surface de 1 m² à traiter. ladite 15 composition étant le cas échéant diluée.

En ce qui concerne l'utilisation désinfectante de la composition aqueuse selon l'invention, on préconise plus particulièrement :

(α) 20 l'immersion du produit à traiter (qui a été de façon avantageuse préalablement lavé) dans une composition aqueuse décontaminante contenant 1,5 à 4 % en poids de H_2O_2 ;

(β) 25 la nébulisation sur une surface à traiter (c'est le cas des cultures de plein champ) d'une composition aqueuse désinfectante contenant 2 à 4 % en poids de H_2O_2 , à raison de 5 à 20 litres de ladite composition par hectare ;

(γ) la nébulisation sur un volume à traiter (c'est le cas des récoltes alimentaires en silo) d'une composition aqueuse désinfectante

contenant 2 à 8 % en poids de H₂O₂, à raison de 0,5 à 4 litres de ladite composition par m³; ou,

(8) l'incorporation dans l'eau à traiter (c'est notamment le cas de l'eau des piscines ou de l'eau de boisson) d'une composition aqueuse désinfectante contenant 16 à 50 % en poids de H₂O₂, à raison de 5 à 150 ml de ladite composition pour 1 m³ d'eau à traiter (les 5 à 150 ml correspondent à une concentration finale d'utilisation de 0,00008% en poids à 0,0075% en poids de H₂O₂) ; en particulier, pour la désinfection de l'eau de boisson, on utilisera environ 20 ml/m³ (soit une concentration finale d'utilisation de l'ordre de 0,001% en poids de H₂O₂).

La composition aqueuse désinfectante selon l'invention est notamment utile pour :

(a) la désinfection et l'hygiène des locaux hospitaliers et des locaux industriels (laiteries, fromageries, malteries, brasseries, serres, étables, poulaillers, écuries, chaînes de conditionnements d'aliments, de boissons ou de médicaments, intérieurs d'avions et de bateaux) et du contenu desdits locaux, notamment le matériel ou les instruments équipant ou utilisés dans lesdits locaux ;

(b) la désinfection et l'hygiène des réservoirs (notamment les silos) et conduites destinés à recevoir des produits liquides ou solides tels que les denrées alimentaires (sucre, thé, café, céréales, boissons) ;

(c) la désinfection et l'hygiène des piscines et du contenu des réservoirs et conduites précités ;

(d) la désinfection de l'eau de boisson ; ou,

(e) la protection des cultures de plein champ (céréales, tomates, forêts, bananeraies, vergers, etc.) ;

eu égard à ses propriétés bactéricides, fongicides, sporicides, virucides et antiparasitaires.

Quand elle intervient en tant que composition dépolluante, la composition selon l'invention est utilisée soit par nébulisation sur le volume 5 à traiter ou sur une surface dudit volume, soit encore par brassage.

De façon pratique, on partira d'une composition qui, telle la composition mère précitée, contiendra 7,5 à 8 % en poids de H_2O_2 , et qui sera diluée avant emploi jusqu'à une dilution finale d'utilisation inférieure à 1/100 (de préférence une dilution de 5/1000 à 5/10 000, et mieux de 10 1/1000).

La composition dépolluante selon l'invention est principalement efficace dans les sites miniers, notamment pour supprimer ou réduire substantiellement (i) la génération d'acide (en particulier de minerais sulfurés) et (ii) les cyanures (en particulier dans le cas des mines d'or et des 15 installations d'extraction d'or).

Meilleur mode

Le meilleur de mise en oeuvre de l'invention consiste à faire appel à une composition mère contenant comme indiqué ci-dessus :

- (A) 7,5-8 % en poids de H_2O_2 ;
- 20 (B) 4,5 à 4,8 % en poids d'un mélange $CH_3CO_3H + CH_3CO_2H$;
- (C) 0,008 % en poids de $AgNO_3$;
- (D) 0,008 % en poids de H_3PO_4 ; et,

de l'eau distillée, déminéralisée ou désionisée en complément jusqu'à 100 % en poids.

25 Cette composition mère étant ensuite complétée avec les composants (E), (F) et/ou (G) précités et, le cas échéant, les composants (B), (C) ou (D).

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention seront mieux compris à la lecture qui va suivre de la description d'exemples de réalisation et d'essais comparatifs. Bien entendu l'ensemble de ces éléments n'est nullement limitatif mais est donné à titre d'illustration.

5 Dans ces essais, les souches "IP", qui ont été utilisées, sont celles qui ont été fournies par la Collection Nationale de Cultures de Micro-organismes (CNCM) gérée par l'Institut Pasteur à Paris.

Exemples 1-5

On a consigné dans les tableaux Ia (couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) et Ib 10 (couple $\text{EtCO}_2\text{H}/\text{EtCO}_3\text{H}$) ci-après les formulations des exemples (Ex 1- Ex 5) selon l'invention, des exemples comparatifs conformes à l'art antérieur sans composant d'argent (A1-A5) ou sans mélange $\text{RCO}_3\text{H}/\text{RCO}_2\text{H}$ (B1-B5), la composition B4 du tableau Ib étant identique à celle de la composition B1 du tableau Ia, et l'eau présente dans ces formulations (non mentionnée dans 15 lesdits tableaux Ia et Ib) représentant le complément jusqu'à 100% en poids.

TABLEAU Ia

Formulations (% en poids) des ingrédients autres que l'eau

PRODUIT	H ₂ O ₂	MELANGE CH ₃ CO ₂ H + CH ₃ CO ₂ H	AgNO ₃	H ₃ PO ₄	agent tensioactif (a)	agent a corrosion (b)
Ex 1	8	4,8	0,008	0,008	0,04	0,032
A1	8	4,8		0,008	0,04	0,032
B1	8	-	0,008	0,008	0,04	0,032
Ex 2	8	5,6	0,005	0,005	0,04	0,032
A2	8	5,6	-	0,005	0,04	0,032
B2	8	-	0,005	0,005	0,04	0,032
Ex 3	7,75	4,5	0,002	0,004	0,02	0,02
A3	7,75	4,5	-	0,004	0,02	0,02
B3	7,75	-	0,002	0,004	0,02	0,02

Notes : voir tableau Ib

TABLEAU Ib

Formulations (% en poids) des ingrédients autres que l'eau

PRODUIT	H ₂ O ₂	MELANGE EtCO ₂ H + EtCO ₂ H	AgNO ₃	H ₃ PO ₄	agent tensioactif (a)	agent anticorrosion (b)
Ex 4	8	4,8	0,008	0,008	0,04	0,032
A4	8	4,8	-	0,008	0,04	0,032
B4(c)	8	-	0,008	0,008	0,04	0,032
Ex 5	8	5,6	0,01	0,01	0,04	0,032
A5	8	5,6	-	0,01	0,04	0,032
B5	8	-	0,01	0,01	0,04	0,032

Notes :

(a) : mélange alkylbenzènesulfonate de sodium/alkylsulfate d'ammonium 1/1 (p/p)

(b) : mélange acide hydroxyéthanedisphosphonique/acide diméthylaminométhanedisphosphonique 1/3 (p/p)

(c) : B4 est identique à B1

Exemple 6

On a préparé une composition concentrée selon l'invention comprenant :

5	H ₂ O ₂	50 %	en poids
	mélange CH ₃ CO ₂ H + CH ₃ CO ₃ H	30 %	en poids
	AgNO ₃	0,05 %	en poids
	H ₃ PO ₄	0,05 %	en poids
	agent tensioactif	0,25 %	en poids
10	agent anticorrosion	0,20 %	en poids
	H ₂ O en complément jusqu'à	100 %	en poids

Cette composition est diluée au moment de l'emploi, jusqu'à la concentration requise en H₂O₂.

Exemple 7

15 On a préparé une composition mère dépolluante selon l'invention comprenant :

	H ₂ O ₂	7,8 %	en poids
	mélange CH ₃ CO ₂ H + CH ₃ CO ₃ H	4,7 %	en poids
	AgNO ₃	0,008 %	en poids
20	H ₃ PO ₄	0,008 %	en poids
	agent tensioactif	0,04 %	en poids
	H ₂ O en complément jusqu'à	100 %	en poids

Cette composition mère est diluée au moment de l'emploi, jusqu'à une dilution finale d'utilisation inférieure à 1/100.

25 On a préparé de même, pour comparaison, des compositions analogues A7 et B7 ne différant de l'Ex 7 que par l'absence de AgNO₃,

(composition A7) ou par l'absence du mélange $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ (composition B7).

Essais I

La mesure des activités bactéricides, fongicides et sporicides des 5 compositions selon l'invention a été entreprise comparativement avec les compositions de comparaison par nébulisation selon la norme française (telle que révisée en décembre 1989) AFNOR NF 72 281, selon les conditions opératoires suivantes :

	Appareil nébulisateur	AEROBRUMEUR® type H
10	Débit	16 ml/m ³
	Quantité de produit à tester	540 ml
	Durée de diffusion du produit	
	(i. e. composition) à tester	12 minutes
	Enceinte d'essai	
15	volume	33 m ³
	température	23-24°C
	humidité relative	85 % (début). 80 % (fin)
	Support	lames. porte objets pour bactériologie ou mycologie
20	Distance du support par rapport à la source	1,2 m
	Durée d'exposition du support	2 h
	Liquide de récupération	eau distillée stérile + TWEEN® 80 (à 0,5 % en poids)
25	Volume du liquide de récupération	100 ml
	Volume de rinçage des membranes	100 ml
	Nombre de rinçage	3

Les résultats obtenus ont été consignés dans les tableaux IIa à IIe ci-après où figurent les concentrations des produits à tester (i.e. les compositions Ex 1-Ex 5, A1-A5 et B1-B5) après dilution avec de l'eau désionisée.

TABLEAU IIa

Souche	(1)	Ex 1		A1		B1	
		dilution : 1/5		dilution : 1/5		dilution : 1/5	
	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	
<i>Staphylococcus aureus</i> IP 52 154	$1,8 \times 10^6$	0	6,25	0	6,25	0	6,25
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,5 \times 10^6$	0	6,17	$1,9 \times 10$	4,90	$2,1 \times 10$	4,85
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,6 \times 10^5$	0	5,20	10	4,20	9×10	3,25
<i>Mycobacterium smegmatis</i> IP 7 326	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	2×10	3,81	$1,9 \times 10$	3,84
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,9 \times 10^5$	0	5,27	$1,8 \times 10$	4,02	$1,5 \times 10$	4,10
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,5 \times 10^5$	0	5,17	$2,3 \times 10^2$	2,81	$2,7 \times 10^2$	2,74
spores de <i>Bacillus subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7 718 (a)	0	$3,9 \times 10^3$	3,59	$8,1 \times 10$	1,69	$8,4 \times 10$	1,67

TABLEAU IIb

Souche	(1)	Ex 2		A2		B2	
		dilution : 1/2		dilution 1/2		dilution : 1/2	
		(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
<i>Staphylococcus aureus</i> IP 52 154	$1,9 \times 10^6$	0	6,27	0	6,27	0	6,27
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,5 \times 10^6$	0	6,17	0	6,17	0	6,17
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,6 \times 10^5$	0	5,20	0	5,20	5	4,61
<i>Mycobacterium smegmatis</i> IP 7 326	$1,4 \times 10^5$	0	5,14	0	5,14	10	4,14
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,9 \times 10^5$	0	5,27	5	4,58	10	4,27
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,5 \times 10^5$	0	5,17	2×10^2	2,87	$2,3 \times 10^2$	2,81
spores de <i>Bacillus subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7 718 (a)	$3,9 \times 10^3$	0	3,59	$4,8 \times 10^1$	1,91	$5,1 \times 10^1$	1,89

Notes :

(1) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=0$; i.e. $[S]_{T=0}$

(2) nombre de germes (ou spores)/ml à l'instant $T=2h$; i.e. $[S]_{T=2h}$

(3) activité germicide (ou sporicide) ; i.e. $\Delta R = \log([S]_{T=0}) - \log([S]_{T=2h})$

TABLEAU IIc

Souche	(1)	Ex 3		A3		B3	
		dilution : 1/10		dilution 1/10		dilution : 1/10	
		(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
<i>Staphylococcus aureus</i> P 52 154	$2,1 \times 10^6$	10	5,32	$1,1 \times 10^2$	4,28	$1,2 \times 10^2$	4,25
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,4 \times 10^6$	10	5,14	$3,5 \times 10$	3,60	$3,7 \times 10$	3,58
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	102	3,11	$1,7 \times 10^2$	2,88
<i>Mycobacterium smegmatis</i> IP 7 326	$1,5 \times 10^5$	0	5,17	$1,9 \times 10^2$	2,89	$2,2 \times 10^2$	2,87
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,7 \times 10^5$	10	4,23	$2,8 \times 10^2$	2,78	$3,1 \times 10^2$	2,73
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,1 \times 10^5$	$1,3 \times 10$	3,82	$6,7 \times 10^2$	2,21	$1,1 \times 10^3$	2,00
spores de <i>Bacillus subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7718 (a)	$4,2 \times 10^3$	0	3,62	$1,3 \times 10^2$	1,51	$1,9 \times 10^2$	1,34

TABLEAU IIId

Souche	(1)	Ex 4		A4		B4 = B1	
		dilution : 1/5		dilution 1/5		dilution : 1/5	
		(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
<i>Staphylococcus aureus</i> P 52 154	2×10^6	0	6,30	0	6,30	0	6,30
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,5 \times 10^6$	0	6,17	$2,11 \times 10$	4,85	$2,1 \times 10$	4,85
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,6 \times 10^5$	0	5,20	$1,1 \times 10$	4,16	9×10	3,25
<i>Mycobacterium smegmatis</i> IP 7 326	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	$2,2 \times 10$	3,77	$1,9 \times 10$	3,84
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,8 \times 10^5$	0	5,25	$1,9 \times 10$	3,98	$1,5 \times 10$	4,08
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	$2,7 \times 10^2$	2,68	$2,6 \times 10^2$	2,70
spores de <i>Bacillus subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7718 (a)	$3,9 \times 10^3$	0	3,59	9×10	1,64	$8,4 \times 10$	1,67

TABLEAU IIe

Souche	(1)	Ex 5		A5		B5	
		dilution : 1/10	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)
<i>Staphylococcus aureus</i> IP 52 154	$1,9 \times 10^6$	$1,1 \times 10$	5,16	$1,4 \times 10^2$	4,06	$1,1 \times 10^2$	4,16
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> IP A22	$1,5 \times 10^6$	10	5,17	$3,7 \times 10$	4,61	$1,5 \times 10$	4,00
<i>Enterococcus faecium</i> IP 5 855	$1,7 \times 10^5$	0	5,23	$1,2 \times 10^2$	3,16	$1,5 \times 10^2$	3,06
<i>Mycobacterium smegmatis</i> IP 7 326	$1,3 \times 10^5$	0	5,11	2×10^2	2,51	$1,7 \times 10^2$	2,88
<i>Candida albicans</i> IP 1180 79	$1,9 \times 10^5$	2	4,97	$3,1 \times 10^2$	2,00	3×10^3	2,80
<i>Penicillium verrucosum</i> IP 1186 79	$1,5 \times 10^5$	$1,1 \times 10$	4,13	$6,6 \times 10^2$	2,36	103	2,17
spores de <i>Bacillus subtilis</i> var. <i>Niger</i> IP 7 718 (a)	$4,1 \times 10^3$	0	3,61	$1,4 \times 10^2$	1,47	$1,8 \times 10^2$	1,36

Les résultats des tableaux IIa à IIe montrent que (i) à la différence des compositions A1-A5 et B1-B5, les compositions selon l'invention sont toutes fongicides vis-à-vis des souches de *Penicillium verrucosum*, quelle que soit la dilution, et (ii) les compositions selon l'invention sont, à une 5 dilution donnée, toujours plus efficace que les compositions A1-A5 et B1-B5. Ces résultats illustrent par ailleurs la synergie de l'association mélange H_2O_2 + mélange RCO_2H/RCO_3H + composant d'argent.

Essais II

Pour étudier l'activité antiparasitaire des compositions selon l'invention 10 (Ex 1-Ex 5) on a fait appel à des parasites responsables de bilharzioses, à savoir des souches de *Schistosoma haematobium* (bilharziose vésicale) et de *Schistosoma mansoni* (bilharziose intestinale).

Dans des récipients à fond plat du type boîte de Pétri contenant chacun 90 ml de milieu nutritif et 8 à 10 larves de parasites à l'instant $T=0$, on 15 introduit 10 ml des compositions à tester non diluées. On mesure le nombre de larves vivantes à l'instant $T=0,5$ h.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III ci-après :

TABLEAU III

Produit	Nombre de larves vivantes			
	<i>Schistosoma haematobium</i>		<i>Schistosoma mansoni</i>	
	T=0	T=0,5 h	T=0	T=0,5 h
Ex1	10	0	8	0
A1	10	3	8	2
B1	10	3	8	3
Ex2	10	0	8	0
A2	10	3	8	2
B2	10	3	8	2
Ex3	8	8	0	0
A3	8	8	2	2
B3	8	8	3	2
Ex4	8	1	8	0
A4	8	2	8	2
B4	8	2	8	2
Ex5	8	0	8	0
A5	8	2	8	2
B5	8	2	8	3

Les résultats du tableau III mettent en évidence l'intérêt des compositions Ex 1-Ex 5 selon l'invention par rapport aux compositions A1-A5 et B1-B5, d'une part, et la synergie de l'association H₂O₂ + mélange 5 RCO₂H/RCO₃H + composant d'argent, d'autre part.

Essais III

Des essais ont été entrepris selon la norme française AFNOR NF T 72 180 (telle que remaniée en décembre 1989) pour apprécier les propriétés virucides des compositions selon l'invention (Ex 1-Ex 5) par rapport aux 10 compositions antérieures (A1-A5 et B1-B5). En bref, on met en contact les suspensions virales pendant 15, 30 et 60 minutes à 20° C avec chaque composition (i.e. "produit") à tester diluée au moyen d'un tampon phosphate puis on mesure le titre de chaque suspension virale après avoir arrêté l'activité virucide de ladite composition par dilution rapide, ou mieux 15 par tamisage moléculaire. Les témoins n'ont reçu que le tampon phosphate.

Dans ces conditions opératoires, une composition à tester est dite virucide si elle diminue d'au moins 10 000 fois la population (i.e. réduction du titre viral d'une valeur d'au moins 4) du virus considéré par rapport aux essais témoins.

20 Les résultats obtenus (moyenne de 5 mesures) sont consignés dans les tableaux IVa, IVb et IVc ci-après, les souches virales utilisées étant les suivantes :

Orthopoxvirus (virus de la vaccine),

Adenovirus (adénovirus humain type 5) et

25 *Poliovirus* (virus poliomyélétique 1, souche SABIN).

TABLEAU IVa*Souche virale : Orthopoxvirus*

Produit (dilution)	Titre viral, i.e. $\log([S]_{T=x})$			
	T=0,25 h	T=0,5h	T=1h	Témoin T=1h
Ex1 (9/10)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	7,82
A1 (9/10)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	
B1 (9/10)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	
Ex1 (1/2)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	7,82
A1 (1/2)	5,21	≤ 2,34	≤ 2,34	
B1 (1/2)	6,12	4,15	≤ 2,34	
Ex1 (1/10)	3,14	≤ 2,34	≤ 2,34	7,82
A1 (1/10)	7,60	6,20	≤ 2,34	
B1 (1/10)	7,80	6,50	4,50	
Ex2 (9/10)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	7,84
A2 (9/10)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	
B2 (9/10)	≤ 2,34	4,15	≤ 2,34	
Ex2 (1/2)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	7,84
A2 (1/2)	5,80	≤ 2,34	≤ 2,34	
B2 (1/2)	7,16	5,44	≤ 2,34	
Ex2 (1/10)	3,36	≤ 2,34	≤ 2,34	7,84
A2 (1/10)	7,76	7,15	≤ 2,34	
B2 (1/10)	7,81	7,22	5,25	

TABLEAU IVa (fin)*Souche virale : Orthopoxvirus*

Produit (dilution)	Titre viral, i.e. $\log([S]_{T=X})$			
	T=0,25 h	T=0,5h	T=1h	Témoin T=1h
Ex3 (1/2)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	7,83
A3 (1/2)	5,88	3,30	≤ 2,34	
B3 (1/2)	7,50	6,20	≤ 2,34	
Ex3 (1/10)	3,42	≤ 2,34	≤ 2,34	7,83
A3 (1/10)	7,80	7,40	3,27	
B3 (1/10)	7,82	7,30	5,60	
Ex4 (1/2)	3,41	≤ 2,34	≤ 2,34	7,82
A4 (1/2)	7,30	5,50	4,36	
B4 (1/2)	6,12	4,15	≤ 2,34	
Ex4 (1/10)	3,31	≤ 2,34	≤ 2,34	7,82
A4 (1/10)	7,79	7,20	5,10	
B4 (1/10)	7,80	6,50	4,50	
Ex5 (1/10)	3,29	≤ 2,34	≤ 2,34	7,83
A5 (1/10)	7,60	7,09	4,27	
B5 (1/10)	7,71	6,41	3,80	

TABLEAU IVb*Souche virale : Adenovirus*

Produit (dilution)	Titre viral, i.e. $\log([S]_{T=x})$			
	T=0,25 h	T=0,5h	T=1h	Témoin T=1h
Ex1 (9/10)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	7,07
A1 (9/10)	4,66	4,35	4,06	
B1 (9/10)	4,41	4,04	3,71	
Ex1(1/2)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	7,07
A1 (1/2)	5,52	4,90	4,71	
B1 (1/2)	2,74	≤ 2,34	≤ 2,34	
Ex1 (1/10)	2,74	≤ 2,34	≤ 2,34	0,07
A1 (1/10)	7,17	5,98	5,36	
B1 (1/10)	6,26	5,49	5,05	

TABLEAU IVc*Souche virale : Poliovirus*

Produit (dilution)	Titre viral, i.e. $\log([S]_{T=x})$			
	T=0,25 h	T=0,5h	T=1h	Témoin T=1h
Ex1 (9/10)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	8,44
A1 (9/10)	6,20	5,49	5,11	
B1 (9/10)	6,12	5,38	4,82	
Ex1(1/2)	≤ 2,34	≤ 2,34	≤ 2,34	8,44
A1 (1/2)	6,97	6,31	5,72	
B1 (1/2)	6,63	5,47	5,14	
Ex1 (1/10)	3,64	2,81	≤ 2,34	8,44
A1 (1/10)	7,59	7,40	6,37	
B1 (1/10)	7,41	7,29	6,22	

Les résultats des tableaux IVa, IVb et IVc montrent que (i) seules les compositions selon l'invention sont virucides aux dilutions (9/10, 1/2 et 1/10) et durées de contact (0,25 h, 0,5 h et 1h) utilisées, et (ii) pour une dilution et une durée de contact données, les compositions selon l'invention 5 sont d'une manière générale plus actives que les compositions de l'art antérieur.

Essais IV

Des essais complémentaires ont été entrepris dans des exploitations agricoles expérimentales (bananeraie contaminée par le chancre du 10 bananier, *Colletotrichum musae*, d'une part, et verger contaminé par le chancre du pommier, *Nectria galligena*, d'autre part) avec les compositions selon l'invention (Ex 1-Ex 5) administrées par nébulisation.

On a ainsi pu sauver les arbres malades et protéger efficacement les arbres sains.

15 D'autres essais réalisés sur des récoltes stockées dans des silos ou des barquettes (céréales, tomates et raisins de table notamment) ont également permis de mettre en évidence la protection desdites récoltes vis-à-vis des germes usuels les détériorant.

Essais V

20 Des essais ont été entrepris avec la composition de l'exemple 6 en tant que produit d'hygiène pour la décontamination des baignoires de balnéothérapie en faisant appel à des souches bactériennes hospitalières usuelles (*Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas cepacia*, *Enterobacter agglomerans*, *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus cohnii*, *Staphylococcus aureus*). On a constaté qu'à une dilution finale 25 d'utilisation de 5/10⁷, la composition de l'exemple 6 ainsi utilisée a un effet bactériostatique efficace pendant au moins 48h. A la même dilution finale

les compositions comparatives ne comportant pas soit le composant AgNO_3 , soit le mélange $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ se sont révélées inefficaces.

Les essais VI-IX qui suivent ont trait à des expériences de dépollution réalisées avec des dilutions de la composition mère de l'exemple 5 et, le cas échéant, les compositions analogues A7 (sans AgNO_3) et B7 (sans le mélange $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$).

Essais VI

Des essais ont été entrepris sur des sols typiques de l'industrie minière recueillis dans un parc de résidus miniers de la compagnie 10 canadienne IRON ORES, le sol No 1 provenant d'une usine de boulettes de fer abandonnée et le sol No 2 ayant été prélevé près d'un convoyeur en arrêt. On a évalué l'effet de dilution de Ex 7, A7 et B7 sur la croissance ou l'inhibition des bactéries hétérotrophes extraites de ces deux sols.

Les microorganismes ont été extraits de chaque sol (5g) avec une 15 solution saline stérile (50 ml) contenant 0,85 % p/v de NaCl. L'extrait résultant a été dilué successivement 7 fois (dilutions 1/10). Un volume de 1 ml de l'extrait et de chaque dilution a été placé dans un tube à essai de 15 ml contenant 8 ml de milieu de culture ("Nutrient broth" à la concentration de 8 g/l) et 1 ml d'une dilution (1/100, 1/10 000, 1/100 000 ou 20 1/1 000 000) de la composition de Ex 7, A7 ou B7. Les tubes ont été mis à incuber à 30°C pendant 3 jours. le lot témoin ne recevant aucun produit à tester (i.e. dilution de Ex 7, A7 ou B7).

Les résultats obtenus (moyennes de cinq essais par composition et par dilution testées) sont consignés dans le tableau V ci-après.

Tableau V*Inhibition des bactéries hétérotrophes*

Produit (dilution)	Hétérotrophes totaux /g de sol sec	
	dans sol N° 1	dans sol N° 2
Témoins	5×10^3	5×10^6
Ex 7 (1/10 ⁶)	5×10^3	3×10^6
A7 (1/10 ⁶)	5×10^5	5×10^6
B7(1/10 ⁶)	5×10^5	5×10^6
Ex 7 (1/10 ⁵)	2×10^3	2×10^6
A7 (1/10 ⁵)	5×10^5	5×10^6
B7(1/10 ⁵)	5×10^5	5×10^6
Ex 7 (1/10 ⁴)	< 10	10^2
A7 (1/10 ⁴)	10	10^6
B7(1/10 ⁴)	3×10^5	3×10^6
Ex 7 (1/10 ²)	< 10	< 10
A7 (1/10 ²)	5×10^3	6×10^3
B7(1/10 ²)	8×10^3	10^4

5 Le tableau V met en évidence que Ex 7 est très efficace aux dilutions de 1/10⁴ et 1/10², alors que, aux mêmes dilutions, A7 et B7 sont inutilisables.

Essais VII

10 Des essais ont été entrepris pour étudier l'inhibition d'une souche pure de *Thiobacillus ferrooxidans* (ATCC 13661) dans un milieu liquide

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,5 g/l de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g/l de K_2HPO_4 , 33,4 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et H_2SO_4 (pour ajuster le pH à 2,2).

Dans un tube à essai on introduit 1 ml de suspension de la souche pure *Thiobacillus ferrooxidans* (ATCC 13 661), 8 ml du milieu nutritif et 5 la dilution de la composition de Ex 7 (à une dilution finale de $1/10^6$, $1/10^5$, $1/10^4$ et $1/10^3$. Les résultats obtenus (moyennes de 5 essais par dilution) sont consignés dans le tableau VI ci-après, le produit témoin ne comportant pas la dilution de Ex 7.

TABLEAU VI

10 **INHIBITION DE THIOBACILLUS FERROOXIDANS**

PRODUIT (dilution)	Nombre de <i>Thiobacillus</i> <i>ferrooxidans</i> /100ml
Témoin	7×10^7
Ex 7 ($1/10^6$)	7×10^7
Ex 7 ($1/10^5$)	5×10^7
Ex 7 ($1/10^4$)	10^3
Ex 7 ($1/10^3$)	<10

Les résultats du tableau montrent que Ex7 à la concentration finale est particulièrement efficace pour inhiber *Thiobacillus ferrooxidans* aux dilutions de $1/10^4$ et surtout de $1/10^3$. Dans ces essais la population bactérienne initiale (7×10^7 germes/100 ml) était très nettement supérieure à la population bactérienne normalement rencontrée dans les sols de l'industrie minière (10^4 à 10^5 germes/l).

Essais VIII

Des essais ont été entrepris pour apprécier l'efficacité de Ex 7 vis-à-vis de l'oxydation des cyanures dans deux soils : un sol stérilisé constitué par du sable pauvre en matière organique, et un sol stérilisé constitué de sable et de matière organique (désigné ci-après "sol organique"). Ces sols stériles 5 ont été contaminés avec KCN pour obtenir une concentration finale de 100 mg de CN⁻ par kg de sol.

On incorpore dans une dilution (1/1000, 1/100 ou 1/10) de la composition de l'exemple 7 CuSO₄ (pour avoir une concentration finale de 20 mg de Cu²⁺ par kg de sol) en tant que catalyseur d'oxydation. 5 ml de 10 chaque dilution de Ex 7 complétée en Cu²⁺ sont ajoutés à 100 g de sol contaminé, la dilution finale de Ex 7 étant de 0,005, 0,5 ou 5 ml de Ex 7 par kg de sol. On laisse reposer les sols ainsi traités pendant 4 h à la température ambiante (10-25°C) puis on mesure la concentration en cyanure restant dans chaque sol.

15 Les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau VII ci-après.

TABLEAU VII
CYANURES RESTANT DANS LES SOLS

Ex 7 (ml/kg)	Cyanures totaux restant (mg/kg)	
	sable	sol organique
0	27 ± 2	10 ± 0,5
0,005	21 ± 7	8,5 ± 1
0,5	3 ± 0,2	8,1 ± 0,5
5	(a)	4,3 ± 1,2

Les résultats du tableau VII montrent que les concentrations en 20 cyanures dans les sols non traités se sont avérées plus faibles que la

d'enlèvement des cyanures sont intervenus (oxydation par l'air, évaporation, etc.). Ils montrent de plus que la concentration des cyanures restant dans le sol organique est plus faible que celle restant dans le sable, ceci s'explique par (i) le fait que les pH du sable (6,8) et du sol organique (7,4) sont 5 différents, un environnement basique étant plus favorable à l'oxydation des cyanures, et (ii) le fait que la matière organique a pu oxyder les cyanures.

Essais IX

Des essais complémentaires ont été effectués pour apprécier si oui ou non la composition dépolluante selon l'invention, qui inhibe les souches de 10 *Thiobacillus ferrooxidans*, a un effet défavorable quant la génération d'acide du fait de la présence de H_2O_2 .

Une boue provenant d'une usine de traitement d'eaux usées contenant une forte population de *Thiobacillus ferrooxidans* et 20 % p/v de solide, a été acidifiée jusqu'à pH 4,0 avec de l'acide sulfurique. Des échantillons de 15 (75 ml) de cette boue ont été répartis dans des flacons de 250 ml. La moitié de ces flacons a été stérilisée pour tuer les bactéries présentes. Ensuite dans chaque flacon on a introduit 5 ml de diverses dilutions de Ex 7 pour arriver à des dilutions finales de $1/10^6$, $1/10^5$, $1/10^4$, $1/10^3$ et $1/10^2$. Tous les flacons ont été agités (agitateur orbital à 150 tours/minute) à 28°C pendant 4 jours. 20 On a ensuite mesuré le pH de chaque flacon.

Les résultats obtenus (moyennes de 2 essais) ont été consignés dans le tableau VIII ci-après.

TABLEAU VIII
Evaluation de pH de boues

Dilution de Ex 7	pH dans boues stériles (sans <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>)	pH dans boues contenant <i>Thiobacillus ferrooxidans</i>
0	3,3	2,6
1/10 ⁶	3,3	2,7
1/10 ⁵	3,3	2,7
1/10 ⁴	3,3	2,9
1/10 ³	3,2	3,0
1/10 ²	2,7	2,7

5 En ce qui concerne les boues ne contenant pas *Thiobacillus ferrooxidans* (boues stérilisées), les résultats du tableau VIII montrent que (i) le pH des boues a diminué en l'absence de Ex 7 de 4.0 à 3,3, ceci indiquant que des réactions chimiques ont eu lieu, telles que l'oxydation naturelle de Fe²⁺ par l'oxygène de l'air, (ii) à une dilution finale inférieure ou égale à 1/10⁴, Ex 7 n'a pas d'influence sur le pH, et (iii) en revanche à la dilution de 1/10² Ex 7 induit une génération d'acide.

10 En ce qui concerne les boues contenant *Thiobacillus ferrooxidans*, les résultats du tableau VIII montrent que, (i) à l'exception de Ex 7 à la dilution finale de 1/100, les pH ont chuté à des 15 valeurs plus faibles que celles mesurées dans les échantillons préalablement stérilisés pour une concentration identique en Ex 7, ceci indiquant une croissance de *Thiobacillus ferrooxidans*, (ii) le pH est d'autant

plus faible que la concentration en Ex 7 est plus faible (i.e. le nombre de bactérie décroît quand la concentration en Ex 7 augmente), et (iii) à la dilution finale de 1/100 Ex7, qui devrait empêcher le pH de diminuer, induit une génération d'acide.

5 En conclusion, il résulte de ces essais que Ex 7 doit être utilisé à une dilution finale inférieure à 1/100 pour éviter l'effet de la génération d'acide, une dilution finale de 1/1000 convenant parfaitement.

Synergie

Pour apprécier l'interaction de l'ensemble H_2O_2 + composant d'argent 10 + mélange CH_3CO_2H/CH_3CO_3H , on a utilisé la méthode décrite par R.F. SCHINAZI et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **22** (No 3), pages 499-507 (1982) et reprise par J.C. POTTAGE *ibidem* **30**, (No 2), pages 215-219, (1986) et dans WO-A-91/13626, en tenant compte des définitions suivantes:

IT_S = titre infectieux du stock de souches utilisé,

15 IT_A = titre infection du produit A (ici H_2O_2 + mélange CH_3CO_2H/CH_3CO_3H) mis en contact avec ledit stock,

(IT_B) titre infectieux du produit B (ici H_2O_2 + composant d'argent) mis en contact avec ledit stock,

T_{AB} = titre infectieux du produit A + B (ici H_2O_2 + mélange 20 CH_3CO_2H/CH_3CO_3H + composant d'argent) mis en contact avec ledit stock,

$S = \log IT_S$,

$A = \log IT_A$,

$B = \log IT_B$,

25 $C = \log IT_{AB}$,

$Y_A = A/S = \log IT_A / \log IT_S$,

$Y_B = B/S = \log IT_B / \log IT_S$,

$Y_{AB} = C/S = \log IT_{AB} / \log IT_S$, et

$Y_C = \text{produit } Y_A \times Y_B$,

on a une synergie si $Y_{AB} \leq Y_C$.

Compte-tenu de ces définitions, quand on reprend par exemples les
5 valeurs données dans le tableau IVa on obtient la comparaison des valeurs
 Y_{AB} et Y_C données dans le tableau IX ci-après.

Ledit tableau IX montre que, à la dilution finale de 1/10, le mélange
de constituants essentiels de Ex 1-Ex 5 présente une synergie par rapport à
A1-A5 et respectivement B1-B5 vis-à-vis de la souche virale
10 d'*orthopoxvirus*. dès lors que Y_{AB} est inférieur ou égal à Y_C .

Tableau IXSynergie à la dilution de 1/10 vis-à-vis d'*orthopoxvirus*

Produits	S	A	B	C	Y _A	Y _B	Y _{AB}	Y _C
Ex 1, A1, B1 (T = 0,25 h)	7,82	7,60	7,80	≤ 2,34	0,97	0,99	≤ 0,29	0,96
Ex 2, A2, B2 (T = 0,25 h)	7,84	7,76	7,81	3,36	0,98	0,99	0,42	0,97
Ex 3, A3, B3 (T = 1 h)	7,83	3,27	5,60	≤ 2,34	0,41	0,71	≤ 0,29	0,29
Ex 4, A4, B4 (T = 0,5 h)	7,82	7,20	6,50	≤ 2,34	0,92	0,83	≤ 0,29	0,76
Ex 5, A5, B5 (T = 0,5 h)	7,83	7,09	6,41	≤ 2,34	0,90	0,81	≤ 0,29	0,72

REVENDICATIONS

5 1. Composition aqueuse décontaminante, ladite composition, qui contient en milieu acide H_2O_2 et un composant d'argent, étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (A) une quantité inférieure ou égale à 60 % en poids de H_2O_2 par rapport au poids total de ladite composition ;
- 10 (B) un mélange RCO_3H/RCO_2H où R est méthyle ou éthyle, ledit mélange intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit mélange au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,15/1 et 0,85/1 ;
- 15 (C) un composant d'argent en tant que source d'ions Ag^+ , choisi parmi l'ensemble constitué par les sels et complexes d'argent, ledit composant d'argent intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit composant d'argent au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/l et 0,015/l ;
- 20 (D) un agent stabilisant intervenant selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit agent stabilisant au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,0005/l et 0,025/l ; et,
de l'eau en complément jusqu'à 100 % en poids.

2. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un des composants choisis parmi l'ensemble constitué par les

- (E) agent tensioactif ;
- (F) agent anticorrosion ; et,

.(G) parfum.

3. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport pondéral du composant d'argent au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,0008/1 et 0,005/1.

5 4. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport pondéral de l'agent stabilisant au peroxyde d'hydrogène est compris entre 0,0008/1 et 0,005/1.

5. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre

10 (E) un agent tensioactif selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit agent tensioactif au peroxyde d'hydrogène soit compris entre 0,00005/1 et 0,01/1 et de préférence de l'ordre de 0,005/1 ;

(F) un agent anticorrosion selon une quantité telle que le rapport pondéral dudit agent anticorrosion au peroxyde d'hydrogène soit

15 compris entre 0,00005/1 et 0,03/1 et de préférence entre 0,001/1 et 0,005/1 ; et/ou,

(G) un parfum selon une quantité inférieure ou égale à celle de l'agent anticorrosion ci-dessus.

6. Composition suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend :

20 (A) 1,5 à 8 % en poids de H_2O_2 ;

(B) 0,75 à 5,6 % en poids d'un mélange de RCO_3H et de RCO_2H où R est éthyle ou mieux méthyle ;

(C) 0,0012 à 0,04 % en poids d'un composant d'argent choisi parmi les

25 complexes et les sels d'argent en tant que source d'ions Ag^+ ;

(D) 0,0012 à 0,04 % en poids de H_3PO_4 ;

(E) le cas échéant 0,0075 à 0,04 % en poids d'agent tensioactif ;

(F) le cas échéant 0,003 à 0,04 % en poids d'agent anticorrosion ;

(G) le cas échéant un parfum ; et,

de l'eau en complément jusqu'à 100 % en poids.

7. Composition suivant la revendication 1 ou 6, caractérisée en ce qu'elle
5 renferme

(A) 7,5-8 % en poids de H_2O_2 ;

(B) 4,5 à 4,8 % en poids d'un mélange $CH_3CO_3H + CH_3CO_2H$;

(C) 0,008 % en poids de $AgNO_3$;

(D) 0,008 % en poids de H_3PO_4 ; et,

10 de l'eau en complément jusqu'à 100 % en poids.

8. Procédé pour la préparation d'une composition aqueuse décontaminante selon la revendication 1, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

15 (1°) préparer une solution aqueuse du composant d'argent, qui intervient comme source d'ions Ag^+ ;

(2) introduire dans ladite solution résultante, ainsi obtenue, l'agent stabilisant ;

(3°) introduire ladite solution résultante, ainsi obtenue, dans l'eau oxygénée ou introduire l'eau oxygénée dans ladite solution résultante;

20 (4°) introduire dans ladite solution résultante, ainsi obtenue, une substance acide choisie parmi l'ensemble constitué par RCO_3H , RCO_2H et leurs mélanges $RCO_3H + RCO_2H$;

(5°) laisser reposer ladite solution résultante, ainsi obtenue, jusqu'à ce que l'équilibre $H_2O_2 + RCO_2H \rightleftharpoons RCO_3H + H_2O$ soit établi ; et,

25 (6°) compléter jusqu'à 100 % en poids avec de l'eau.

9. Procédé suivant la revendication 8, pour la préparation d'une composition aqueuse décontaminante contenant 7,5 à 8 % en poids de H_2O_2

selon la revendication 7, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- (1°) préparer une solution de AgNO_3 dans une portion de la quantité d'eau totale requise pour réaliser ladite composition aqueuse désinfectante ;
- 5 (2°) introduire dans la solution résultante ainsi obtenue une solution aqueuse d'acide phosphorique contenant 85 % en poids de H_3PO_4 ;
- (3°) introduire la solution résultante, ainsi obtenue, dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène contenant 50 à 60 % en poids de H_2O_2 , sous agitation, à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C et avec un débit d'introduction de la solution obtenue à l'étape (2°) compris 10 entre 3 et 6 l/h ;
- (4°) introduire dans la solution résultante, ainsi obtenue, la substance acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, sous agitation, à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C, et avec un débit d'introduction de la substance acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 15 compris entre 3 et 6 l/h ;
- (5°) laisser reposer la solution résultante, ainsi obtenue, pendant 48 h. à l'obscurité, à une température comprise entre 0°C et 25°C et mieux à une température comprise entre 4°C et 15°C, pour que l'équilibre $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ s'établisse, et,
- (6°) ajouter l'eau restante pour compléter jusqu'à 100 % en poids.

10. Utilisation d'une composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la désinfection ou l'hygiène des enceintes closes, 20 des surfaces de divers matériaux, des instruments, des aliments, des récoltes, des cultures de plein champ ou de serre, des réservoirs, des 25

conduites et de l'eau de boisson, ladite utilisation étant caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (i) un traitement en surface ou en volume du produit à désinfecter ou décontaminer, à une température comprise entre 0°C et 50°C, de 5 préférence à la température ambiante (RT) dans la plage de 10°C à 25°C, avec ladite composition aqueuse désinfectante éventuellement diluée, puis
- (ii) le séchage dudit produit ainsi traité.

11. Utilisation d'une composition suivant l'une quelconque des 10 revendications 1 à 7, pour la dépollution des sites de l'industrie minière en vue de prévenir la génération d'acide et/ou de détruire les cyanures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 95/01698A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01N59/16 B09C1/08 // (A01N59/16, 59:00, 37:16)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A01N B09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 189 394 (SANOSIL AG) 28 October 1987 see page 1, line 34 - page 2, line 33 ---	1-10
A	US,A,3 702 298 (ZSOLDOS FRANK J JR ET AL) 7 November 1972 see column 2, line 52 - column 3, line 1 see column 3, line 56 - line 60 ---	1-10
A	WO,A,91 08981 (AQUACLEAR INT LTD) 27 June 1991 see page 5, paragraph 4 see page 6, paragraph 3 - page 7, paragraph 2 see page 23, paragraph 2 ---	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 26 April 1996	Date of mailing of the international search report 17.05.96
--	--

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentam 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 95/01690

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB,A,2 257 630 (INTEROX CHEMICALS LTD) 20 January 1993 see page 1, line 24 - page 4, line 33 ---	1-10
A	WO,A,94 04167 (US GOVERNMENT) 3 March 1994 see page 6, line 34 - page 7, line 16 ---	1-10
A	US,A,5 152 996 (COREY GARLAND G ET AL) 6 October 1992 see the whole document ---	1-10
A	DE,A,41 12 933 (INST BIOTECHNOLOGIE LEIPZIG) 22 October 1992 see the whole document ---	1-11
A	US,A,4 314 966 (KLEINMANN ROBERT) 9 February 1982 see the whole document ---	1-11
A	US,A,5 171 454 (BOCKOWSKI EDMUND J ET AL) 15 December 1992 see the whole document ---	1-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 15, 13 October 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 127104, K. IMAI ET AL.: "Effect of heavy metal ions on the growth and iron-oxidizing activity of <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> " XP002001677 see abstract & AGRICOL.BIOL.CHEM., vol. 39, no. 7, 1975, pages 1349-1354, ---	1-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 20, 16 November 1981 Columbus, Ohio, US; abstract no. 173205, C.L.BRIERLEY: "Effect of hydrogen peroxide on leach dump bacteria" XP002001678 see abstract & TRANS.AM.INST.MIN.,METALL.,PET.ENG.,SOC.MI N.ENG.AIME, vol. 266, 1979, pages 1860-1863, -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Union on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/01698

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2189394	28-10-87	CH-A- 673225 AT-B- 389802 AU-B- 590379 AU-B- 6785487 BE-A- 1000083 CA-A- 1288334 DE-A,C 3620609 DE-A- 3645266 FR-A- 2597347 JP-B- 8002769 JP-A- 62255401 NL-A- 8700749 SE-B- 468968 SE-A- 8701500 US-A- 4915955	28-02-90 12-02-90 02-11-89 29-10-87 02-02-88 03-09-91 05-11-87 15-04-93 23-10-87 17-01-96 07-11-87 16-11-87 26-04-93 23-10-87 10-04-90
US-A-3702298	07-11-72	BE-A- 802218	05-11-73
WO-A-9108981	27-06-91	AU-B- 6899791	18-07-91
GB-A-2257630	20-01-93	NONE	
WO-A-9404167	03-03-94	AU-B- 2507992	15-03-94
US-A-5152996	06-10-92	NONE	
DE-A-4112933	22-10-92	NONE	
US-A-4314966	09-02-82	NONE	
US-A-5171454	15-12-92	CA-A- 2067628	20-02-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°
PCT/FR 95/01690

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A01N59/16 B09C1/08 // (A01N59/16, 59:00, 37:16)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A01N B09C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Category	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB,A,2 189 394 (SANOSIL AG) 28 Octobre 1987 voir page 1, ligne 34 - page 2, ligne 33 ---	1-10
A	US,A,3 702 298 (ZSOLDOS FRANK J JR ET AL) 7 Novembre 1972 voir colonne 2, ligne 52 - colonne 3, ligne 1 voir colonne 3, ligne 56 - ligne 60 ---	1-10
A	WO,A,91 08981 (AQUACLEAR INT LTD) 27 Juin 1991 voir page 5, alinéa 4 voir page 6, alinéa 3 - page 7, alinéa 2 voir page 23, alinéa 2 ---	1-10
		-/-

Voir la liste du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *'&' document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 Avril 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17.05.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentstaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lamers, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 95/01690

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		no. des revendications visées
Category	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	
A	GB,A,2 257 630 (INTEROX CHEMICALS LTD) 20 Janvier 1993 voir page 1, ligne 24 - page 4, ligne 33 ---	1-10
A	WO,A,94 04167 (US GOVERNMENT) 3 Mars 1994 voir page 6, ligne 34 - page 7, ligne 16 ---	1-10
A	US,A,5 152 996 (COREY GARLAND G ET AL) 6 Octobre 1992 voir le document en entier ---	1-10
A	DE,A,41 12 933 (INST BIOTECHNOLOGIE LEIPZIG) 22 Octobre 1992 voir le document en entier ---	1-11
A	US,A,4 314 966 (KLEINMANN ROBERT) 9 Février 1982 voir le document en entier ---	1-11
A	US,A,5 171 454 (BOCKOWSKI EDMUND J ET AL) 15 Décembre 1992 voir le document en entier ---	1-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 15, 13 Octobre 1975 Columbus, Ohio, US; abstract no. 127104, K. IMAI ET AL.: "Effect of heavy metal ions on the growth and iron-oxidizing activity of <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> " XP002001677 voir abrégé & AGRICOL.BIOL.CHEM., vol. 39, no. 7, 1975, pages 1349-1354, ---	1-11
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 20, 16 Novembre 1981 Columbus, Ohio, US; abstract no. 173205, C. L. BRIERLEY: "Effect of hydrogen peroxide on leach dump bacteria" XP002001678 voir abrégé & TRANS.AM.INST.MIN., METALL., PET.ENG., SOC.MI N.ENG.AIME, vol. 266, 1979, pages 1860-1863, -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de l'information No

PCT/FR 95/01690

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2189394	28-10-87	CH-A- 673225 AT-B- 389802 AU-B- 590379 AU-B- 6785487 BE-A- 1000083 CA-A- 1288334 DE-A,C 3620609 DE-A- 3645266 FR-A- 2597347 JP-B- 8002769 JP-A- 62255401 NL-A- 8700749 SE-B- 468968 SE-A- 8701500 US-A- 4915955	28-02-90 12-02-90 02-11-89 29-10-87 02-02-88 03-09-91 05-11-87 15-04-93 23-10-87 17-01-96 07-11-87 16-11-87 26-04-93 23-10-87 10-04-90
US-A-3702298	07-11-72	BE-A- 802218	05-11-73
WO-A-9108981	27-06-91	AU-B- 6899791	18-07-91
GB-A-2257630	20-01-93	AUCUN	
WO-A-9404167	03-03-94	AU-B- 2507992	15-03-94
US-A-5152996	06-10-92	AUCUN	
DE-A-4112933	22-10-92	AUCUN	
US-A-4314966	09-02-82	AUCUN	
US-A-5171454	15-12-92	CA-A- 2067628	20-02-93